

500.43053X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): FUKANO, et al.
Serial No.: Not assigned
Filed: August 21, 2003
Title: APPARATUS AND METHOD FOR DETECTING CHEMICAL AGENTS
Group: Not assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

August 21, 2003

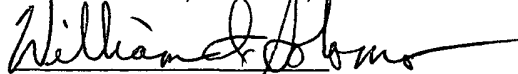
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Application No.(s) 2003-080380 filed March 24, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP



William I. Solomon
Registration No. 28,565

WIS/amr
Attachment
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 4 日
Date of Application:

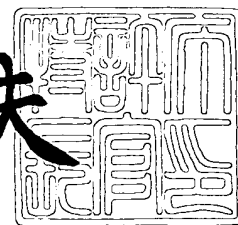
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 0 3 8 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 0 3 8 0]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社日立製作所
 警察庁科学警察研究所長

2 0 0 3 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 0 4 7 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 KN1527

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 27/68

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地 株式会社 日立製作所 ディフェンスシステム事業部内

【氏名】 深野 真純

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地 株式会社 日立製作所 ディフェンスシステム事業部内

【氏名】 本城 繁

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内

【氏名】 永野 久志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0 番地 株式会社 日立製作所 中央研究所内

【氏名】 高田 安章

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市柏の葉 6 丁目 3 番地 1 警察庁科学警察研究所内

【氏名】 瀬戸 康雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市柏の葉 6 丁目 3 番地 1 警察庁科学警察研究所内

【氏名】 糸井 輝雄

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県柏市柏の葉6丁目3番地1 警察庁科学警察研究所内

【氏名】 井浦 一光

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【特許出願人】

【識別番号】 592083915

【氏名又は名称】 警察庁科学警察研究所長

【代理人】

【識別番号】 100078134

【弁理士】

【氏名又は名称】 武 顕次郎

【電話番号】 03-3591-8550

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006770

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003102

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学剤の探知装置及び探知方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 検査試料を取り込みコロナ放電により正にイオン化する温度が 110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部とを有し、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項 2】 検査試料を取り込みコロナ放電により正にイオン化する温度が 110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来するイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項 3】 検査試料を取り込みコロナ放電により正にイオン化する温度が 110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来する m/z (イオンの質量数/イオンの価数) を有するイオンのイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項 4】 検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が 110℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により正にイオン化する温度が 110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部とを有し、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項 5】 検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が 110℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により正にイオン化する温度が 110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来するイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項 6】 検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が 110℃

～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により正にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来する m/z （イオンの質量数／イオンの価数）を有するイオンのイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項7】 前記イオン源は、前記試料導入部からの試料がコロナ放電を生起する針電極に向かって流れる逆流型の大気圧化学イオン化（APCI）を用いて構成されることを特徴とする請求項1ないし6のうちいずれか1記載の化学剤の探知装置。

【請求項8】 前記質量分析部の差動排気部の両側に設けられる細孔付電極相互間に印加するドリフト電圧が50V～80Vに設定されていることを特徴とする請求項1ないし7のうちいずれか1記載の化学剤の探知装置。

【請求項9】 前記検出しようとする化学剤は、2,2'-Dichloroethyl sulphideであることを特徴とする請求項1ないし8のうちいずれか1記載の化学剤の探知装置。

【請求項10】 前記モニタ手段は、 m/z （イオンの質量数／イオンの価数）＝123、158を有するイオンのイオン強度をモニタして2,2'-Dichloroethyl sulphideを探知することを特徴とする請求項3、6ないし9のうちいずれか1記載の化学剤の探知装置。

【請求項11】 検査試料を取り込み前記検査試料を110℃～180℃に加熱して発生させた気体をコロナ放電により正にイオン化し、生成されたイオンを質量分析して、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することを特徴とする化学剤の探知方法。

【請求項12】 検査試料を取り込みコロナ放電により負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部とを有し、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項13】 検査試料を取り込みコロナ放電により負にイオン化する温

度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来するイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項14】 検査試料を取り込みコロナ放電により負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来する m/z （イオンの質量数／イオンの価数）を有するイオンのイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項15】 検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が110℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部とを有し、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項16】 検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が110℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来するイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項17】 検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が110℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来する m/z （イオンの質量数／イオンの価数）を有するイオンのイオン強度をモニタする手段とを有することを特徴とする化学剤の探知装置。

【請求項18】 前記イオン源は、前記試料導入部からの試料がコロナ放電を生起する針電極に向かって流れる逆流型の大気圧化学イオン化（APCI）を

用いて構成されることを特徴とする請求項 12 ないし 17 のうちいずれか 1 記載の化学剤の探知装置。

【請求項 19】 前記質量分析部の差動排気部の両側に設けられる細孔付電極相互間に印加するドリフト電圧が $-30\text{ V} \sim -60\text{ V}$ に設定されていることを特徴とする請求項 12 ないし 18 のうちいずれか 1 記載の化学剤の探知装置。

【請求項 20】 前記検出しようとする化学剤は、2-Chlorovinyl dichloroarsine であることを特徴とする請求項 12 ないし 18 のうちいずれか 1 記載の化学剤の探知装置。

【請求項 21】 前記モニタ手段は、 m/z (イオンの質量数/イオンの価数) = 187、205 を有するイオンのイオン強度をモニタして 2-Chlorovinyl dichloroarsine を探知することを特徴とする請求項 14、17 ないし 20 のうちいずれか 1 記載の化学剤の探知装置。

【請求項 22】 検査試料を取り込み前記検査試料を $110^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ に加熱して発生させた気体をコロナ放電により負にイオン化し、生成されたイオンを質量分析して、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することを特徴とする化学剤の探知方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学剤の探知装置及び探知方法に係り、特に、質量分析計、大気圧化学イオン化 (APCI) を用いた 2,2'-Dichloroethyl sulphide (以下、硫黄マスタードという)、2-Chlorovinyl dichloroarsine (以下、ルイサイト 1 という) の探知に用いて好適な化学剤の探知装置及び探知方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、サリン事件をはじめとした化学テロ対策のために、化学剤を探知するための探知装置が求められている。化学剤の探知は、化学剤の分析を行うことによる方法が一般的であり、ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) による検査が主流となっている。そして、通常、試料から化学剤そのものが検出され

ることは少なく、残留性の高い分解物を検出することにより化学剤の存在を証明している。

【0003】

また、化学剤の分析を行う他の分析装置の従来技術として、揮発性または不揮発性化合物の分離分析を行う液体クロマトグラフィー質量分析法（LC/MS）が知られている。

【0004】

図14は従来技術による液体クロマトグラフィー質量分析法を用いる分析装置の概略構成を説明する図であり、以下、従来技術による分析装置について説明する。図14において、101は液体クロマトグラフ（LC）、102は連結チューブ、103はイオン源、104はイオン源電源、105、109は信号線、106は質量分析部、107は真空系、108はイオン検出器、110はデータ処理部である。

【0005】

従来技術による液体クロマトグラフィー質量分析法を用いる分析装置は、図14に示すように、試料溶液を成分毎に分離する液体クロマトグラフ（LC）101と、イオン源電源104により制御され試料分子に由来するイオンを生成するイオン源103と、真空系107により真空排気されていて、生成されたイオンの質量を分析する質量分析部106と、分析されたイオンを検出するイオン検出器108と、データを処理するデータ処理部110とにより構成される。そして、イオン源103、質量分析部106、イオン検出器108を含む部分が質量分析装置（MS）を構成している。

【0006】

前述において、液体クロマトグラフ（LC）101で成分毎に分離された試料溶液は、連結チューブ102を経て大気圧下で動作するイオン源103に導かれる。イオン源103は、イオン源電源104により信号線105を通して制御され、試料溶液中の試料分子に由来するイオンを生成する。続いて、生成されたイオンは、質量分析部106に導入され、質量分析される。質量分析部106は、真空系107により真空排気されている。質量分析されたイオンは、イオン検出

器 108 により検出される。検出された信号は、信号線 109 を経てデータ処理部 110 に送られ、質量スペクトルやクロマトグラフ等の分析データを与える。

【0007】

前述のように構成される分析装置の質量分析装置は、真空中でイオンを扱う必要があるため、液体クロマトグラフ (LC) 101 との間にインタフェース手段を必要とする。すなわち、LC が大気圧下で水や有機溶媒を大量に取り扱う装置であるのに対して、MS は、高真空下でイオンを取り扱う装置である。このため、両者を直接結合することは困難とされてきた。

【0008】

また、IMS と呼ばれる方式は、主に、放射線源による試料のイオン化と組み合わせで電界中の移動度を測定する方式であり、現場探知として主流であり、欧州、米国での製品群も多い。そして、IMS 方式は、GC/MS、LC/MS に比べて小型化できることからミリタリー仕様含めて多用されている。但し、IMS は、 m/z (イオンの質量数/イオンの価数) による試料の判別を行っていないため、検知の表示が大まかで警報が鳴れば兵士は防護マスクを着用するように探知機携帯を意義付けている。

【0009】

なお、IMS 方式に関する従来技術として、例えば、特許文献 1 に記載された技術が知られている。

【0010】

【特許文献 1】

米国特許第 6225623 B1 号明細書

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

前述した従来技術は、次のような問題点を有している。電子イオン化 (EI) の技術は、探知物その物に強いエネルギーを与えるために探知物を分解し易い。GC/MS による探知装置は、探知物の分子量以上のイオンのモニタが困難であり、試料の特定が難しい。検知物の分離のための GC や LC 処理は、探知時間を長くさせる。

【0012】

I MS方式は、化学剤の種類を特定できるものではなく、広範囲な化合物に反応するために、検知試料の判定が困難で誤報率が高いという問題点を有している。前述したように、I MS方式は、試料の特定が困難で、誤報率が高いのが現状である。

【0013】

本発明の目的は、前述したような従来技術の問題点を解決し、化学剤を探知するスピード、誤報率の低減、化学剤の種類の絞込み、無人の連続モニタリング装置としての仕様を備えた硫黄マスタード、ルイサイト 1 の探知に用いて好適な化学剤の探知装置及び探知方法を提供することにある。

【0014】**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば前記目的は、検査試料を取り込みコロナ放電により正または負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部とを有し、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することにより達成される。

【0015】

また、前記目的は、検査試料を取り込みコロナ放電により正または負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来するイオン強度をモニタする手段とを有することにより達成される。

【0016】

また、前記目的は、検査試料を取り込みコロナ放電により正又は負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来する m/z （イオンの質量数／イオンの価数）を有するイオンのイオン強度をモニタする手段とを有することにより達成される。

【0017】

さらに、前記目的は、検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が11

0℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により正または負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部とを有し、検出しようとする化学剤に由来する信号を検出することにより達成される。

【0018】

また、前記目的は、検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が110℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により正または負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来するイオン強度をモニタする手段とを有することにより達成される。

【0019】

また、前記目的は、検査試料を取り込み前記検査試料を加熱する温度が110℃～180℃に設定されている試料導入部と、加熱により発生した気体をコロナ放電により正または負にイオン化する温度が110℃～180℃に設定されているイオン源と、前記イオン源で生成されたイオンを質量分析する質量分析部と、検出しようとする化学剤に由来する m/z （イオンの質量数／イオンの価数）を有するイオンのイオン強度をモニタする手段とを有することにより達成される。

【0020】

前述において、前記イオン源は、前記試料導入部からの検査試料がコロナ放電発生部と質量分析部との間に導入され、質量分析部とは反対のコロナ放電発生部に向かって流れる逆流型の大気圧化学イオン化（APCI）を用いて構成される。

【0021】

前述した手段を備える本発明は、化学剤の絞込みが可能になり、誤報率を低減させることが可能となり、特に、硫黄マスタード、ルイサイト1の探知に適用して好適である。そして、試料導入部からの検査試料がコロナ放電発生部と質量分析部との間に導入され、質量分析部とは反対のコロナ放電発生部に向かって流れ

る逆流型の大気圧化学イオン化（APCI）を用いた化学剤探知は、本発明に特有なものである。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明による化学剤の探知装置及び探知方法の実施形態を図面により詳細に説明する。

【0023】

図1は本発明の一実施形態による化学剤の探知装置の概略構成を示すブロック図である。図1において、1は試料導入部、2はイオン化部、3は質量分析部、4は制御部、5は吸入ポンプ、6は計測処理用計算機、7は真空ポンプ、16は試料である。

【0024】

本発明の実施形態による化学剤の探知装置は、図1に示すように、試料導入部1、イオン源であるイオン化部2、質量分析部3、制御部4、吸入ポンプ5、計測処理用計算機6、真空ポンプ7を備えて構成される。このように構成される化学剤の探知装置において、試料導入部1に挿入された危険物の微粒子が付着した試料16は、試料導入部1に設けられる図示しない加熱機構により加熱されて気体になる。気体となった試料は、吸入ポンプ5により引かれる図に太線で示す大気の流れ81によってイオン化部2に導かれる。吸入ポンプ5は、吸入した大気を排気する機能と、質量フローコントローラにより吸入量を0リットル～2リットル／分の間で可変にできる機能を持つ。

【0025】

イオン源であるイオン化部2に導入された検査試料は、後述するコロナ放電用針電極先端のコロナ放電領域に送られ、針電極に印加された正の高電圧（2kV～5kV程度）により、対象成分に応じて正イオン化される。そして、正にイオン化された成分のみが、イオン化部2から質量分析部3にかけて印加された電界に導かれて、イオン化部2に設けられた第1細孔を通過し、質量分析部3に誘導される。このとき、イオン化部2内の第1細孔を通過するイオンや分子以外の余剰物質は、吸入ポンプ5によりイオン化部2の外部に排出され、その後装置外部

に排気される。また、試料導入部 1 及びイオン化部 2 の間の試料導入経路とイオン化部 2 とを高温に保つことにより、導入経路内壁やイオン化部 2 内部への試料の吸着を防止することができる。

【0026】

質量分析部 3 に誘導されたイオンは、真空ポンプ 7 によって減圧された質量分析部 3 内の差動排気部を通り過ぎ、静電レンズ系によって収束されて、質量分析計によりその質量が分析される。真空ポンプ 7 は、質量分析計の入ったチャンバー内を高真空状態に保つ機能も持つ。質量分析計により取り出されたイオンは、質量分析部 3 内の 2 次電子増倍管でイオンが電子に変換され、得られた電流信号が増幅アンプにより増幅された後、計測処理用計算機 6 に送られる。

【0027】

計測処理用計算機 6 は、質量分析部 3 から入力された信号を処理し、質量数／電荷 (m/z) とイオン強度の関係 (質量スペクトル) や、ある m/z のイオン強度の時間変化 (質量クロマトグラム) 等を表示する。最終的な表示は、前述の質量スペクトルや質量クロマトグラムではなく、さらに簡略化したものであってもよい。すなわち、本発明の実施形態による化学剤の探知装置を危険物検知装置として使用しているような場合には、問題となる化学剤が検出されたか否かを表示するだけでもよい。

【0028】

制御部 4 は、探知装置を構成する各機能部の ON/OFF 制御や温度／電圧／真空圧力の設定、ステータスマニタ等を行う。これらの接続を図 1 に細線で示す制御信号、データ 82 で示している。

【0029】

前述したように、本発明の実施形態によれば、試料導入部 1 に挿入された試料 16 に付着した危険物の微粒子を、質量分析部 3 で分析することが可能となる。

【0030】

図 2 は本発明の実施形態による探知装置の外観を示す斜視図である。図 2 に示すように、探知装置は、濾紙挿入口 20 を有する濾紙加熱部 21、分析部 22、表示部 23 より構成され、装置下部に配置される車輪により移動可能である。

【0031】

通常、化学剤を作成したり、化学剤を運搬する過程において、極微量の化学剤か、その化学剤を取り扱った人物の手や皮膚、服等に付着する。この人物がカバン等の身の回りの物を扱うと、これらの身の回りの物にも化学剤が付着することになる。

【0032】

そこで、本発明の実施形態は、布や濾紙の様な清浄で柔らかい素材（以下では試験紙と記載するが、材質は必ずしも紙でなくてもよい）で、検査対象（探知対象物）であるカバンなどの表面などを拭い取り、その試験紙に付着した化学剤を分析するようにしている。すなわち、化学剤が付着した試験紙を濾紙挿入口 20 を介して濾紙加熱部 21 に挿入する。濾紙加熱部 21 で試験紙が加熱されるので、試験紙に付着していた化学物質は気化し、分析部 22 により分析される。分析部 22 には、図 1 により説明した構成の探知装置が収納されると共に、化学剤由来の信号に関わる情報が登録されたデータベースが設けられている。そして、分析された結果と、データベースに登録された情報とから、化学剤に特有の所定の信号が検出されたと認められた場合、計測処理用計算機 6 は、表示部 23 に警報を表示する。

【0033】

図 3 は図 2 に示す濾紙加熱部（オープン） 21 の構成例を示す断面図である。図 3 において、24 は濾紙、25 はトレイ、25' は取っ手、26 はトレイホルダー、27 はセンサー、28 はハロゲンランプ、29 は空気取り入れ管、30 はフィルタ、31 は試料導入管、32 はカバーである。

【0034】

濾紙加熱部（オープン） 21 は、トレイホルダ 26、トレイホルダ 26 に設けられた熱源としてのハロゲンランプ 28、濾紙 24 が載置されるトレイ 25 により構成される。このような濾紙加熱部 21 において、まず、検査対象物を拭き取った試験紙である濾紙 24 が、スライド式のトレイ 25 に置かれる。濾紙 24 の置かれたトレイ 25 は、トレイホルダ 26 内に挿入される。トレイ 25 が所定の位置に押し込まれたことをセンサー 27 が感知すると、トレイホルダ 26 の上部

に設けられたハロゲンランプ 28 が点灯される。ハロゲンランプ 28 からの熱線により、濾紙 24 は加熱され、濾紙 24 に付着していた物質が気化する。加熱温度は 100℃ 以上とすることが望ましい。濾紙 24 から発生した試料は、空気取り入れ管 29 から取り込まれた空気と一緒に、試料導入管 31 を介して分析部 2 に送られる。

【0035】

なお、空気取り入れ管 29 には、ホコリなどを除去するためのフィルタ 30 を設けるとよく、また、濾紙加熱部 21 は高温になるため、安全のため断熱を施したカバー 32 や取っ手 25' を設けるとよい。また、試料導入部 1 として、外部から吸入した検査試料（探知物）を直接イオン化部 2 に導入するものであってもよい。

【0036】

図 4 は本発明の実施形態による探知装置のイオン化部、質量分析部の構成例を示すブロック図である。図 4 において、33 は針電極、34 は対向電極、35 は開口部、36 は吸入ポンプ、37a、37b は細孔付電極、38a は第 1 のイオン導入細孔、38b は第 2 のイオン導入細孔、39 は差動排気部、40a、40b は排気系、41 は真空部、42a、42b はエンドキャップ電極、43 はイオン収束レンズ、44 はリング電極、45 は石英リング、46 はガス供給器、47 はガス導入管、48 はゲート電極、49 は変換電極、50 はシンチレータ、51 はフォトマルチプライヤ、52 はデータ処理装置である。

【0037】

図 4 において、イオン化部 2 には、針電極 33 が配置され、対向電極 34 との間に高電圧が印加される。これにより、針電極 33 の先端付近にコロナ放電が発生し、まず、窒素、酸素、水蒸気等がイオン化される。これらのイオンは、一次イオンと呼ばれる。一次イオンは、電界により対向電極 34 側に移動する。試料導入管 31 を介して対向電極 34 と細孔付電極 37a との間に供給される試料導入部からの検査試料は、吸入ポンプ 36 により、イオン化部 2 の対向電極 34 に設けられた開口部 35 を介して針電極 33 側に流れ、一次イオンと反応することによりイオン化される。

【0038】

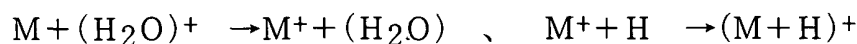
対向電極 34 と細孔付電極 37a との間には 1 kV 程度の電位差があり、イオンは、細孔付電極 37a 方向に移動して、細孔 38a を介して差動排気部 39 に取り込まれる。差動排気部 39 では断熱膨張が起こり、イオンに溶媒分子等が付着する、いわゆるクラスタリングが起きる。クラスタリングを軽減するため、細孔付電極 37a、37b をヒーターなどで加熱することが望ましい。

【0039】

図 4 に示した構造のイオン化部 2 を用いると、コロナ放電で生成された一次イオンは、針電極 33 と対向電極 34 との間の電位差で対向電極 34 の方向に移動し、さらに、開口部 35 を通って細孔付電極 37a の方向へと移動する。試料導入部からの検査試料は、対向電極 34 と細孔付電極 37a との間に供給されるので、一次イオンと検査試料との反応が起きる。コロナ放電で生じた中性分子等は、吸入ポンプ 36 により対向電極 34 から針電極 33 の方向に流れるので、コロナ放電部分より除去され、さらに、一次イオンと試料とのイオン化反応が起きる領域には流れにくい。このように、コロナ放電による一次イオンの生成領域と、一次イオン及び試料のイオン化反応領域とを切り分け、イオン化領域にコロナ放電で生じたラジカルな中性分子が流入することを防止することにより、イオン化領域での試料の分解を低減することができる。

【0040】

前述したように、本発明の実施形態は、大気中のコロナ放電を利用して一次イオンを生成し、この一次イオンと検査試料との化学反応を利用して検査試料をイオン化している。この方法は、大気圧化学イオン化法と呼ばれる。硫黄マスタードの場合、針電極 33 に正の高電圧を印加して正イオンを生成する正イオン化モードを使用する。この場合、一次イオンは、水分子のイオン $[(H_2O)^+]$ である場合が多い。代表的な正イオン化反応の式は、M を検知対象の分子、H を水素原子とした場合、

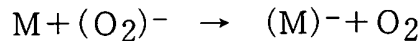


と表すことができる。

【0041】

ルイサイト 1 の場合、針電極 33 に負の高電圧を印加して負イオンを生成する負イオン化モードを使用する。この場合、一次イオンは、酸素分子のイオン $[(O_2)^-]$ である場合が多い。代表的な負イオン化反応を以下に示す。以下の式において、M はガス中の分子を表す。

【0042】



と表すことができる。

【0043】

前述のようにして生成されたイオンは、細孔付電極 37a に開口する第 1 のイオン導入細孔 38a、排気系 40a により排気された差動排気部 39、細孔付電極 37b に開口する第 2 のイオン導入細孔 38b を介して、排気系 40b により排気された真空部 41 に導入される。細孔付電極 37a と 37b との間には、ドリフト電圧と呼ばれる電圧が印加される。このドリフト電圧は、差動排気部 39 に取り込まれたイオンを第 2 のイオン導入細孔 38b の方向にドリフトさせることにより、イオン導入細孔 38b のイオン透過率を向上させる効果と、差動排気部 39 に残留しているガス分子とイオンとを衝突させることにより、イオンに付着している水などの溶媒分子を脱離させる効果がある。細孔付電極 37b には、さらに電圧が印加される。この電圧は、イオンがエンドキャップ電極 42a に設けられた開口部を通過する際のエネルギー（入射エネルギー）に影響する。

【0044】

本発明の実施形態で使用するイオントラップ質量分析器のイオン閉じ込め効率は、イオンの入射エネルギーに依存するので、閉じ込め効率が高くなるように前述の電圧が設定される。真空部 41 に導入されたイオンは、イオン集束レンズ 43 により収束された後、エンドキャップ電極 42a、42b、及び、リング電極 44 により構成されるイオントラップ質量分析器に導入される。エンドキャップ電極 42a、42b とリング電極 44 とは、石英リング 45 により保持されている。

【0045】

質量分析器には、ガス供給器 46 からガス導入管 47 を介してヘリウム等の衝

突ガスが導入される。ゲート電極 48 は、イオントラップ質量分析器へのイオン入射のタイミングを制御するために設けられている。質量分析されて質量分析器の外に排出されたイオンは、変換電極 49、シンチレータ 50、フォトマルチプライヤ 51 で構成される検出器により検出される。イオンは、イオンを加速する電圧が印加された変換電極 49 に衝突する。イオンの変換電極 49 への衝突により、変換電極 49 の表面より荷電粒子が放出される。この荷電粒子は、シンチレータ 50 により検知され、信号がフォトマルチプライヤ 51 で増幅される。検出された信号は、データ処理装置 52 に送られる。前述では、質量分析器としてイオントラップ質量分析器を使用するとして説明したが、質量分析器として四重極質量分析器を用いてもよい。

【0046】

データ処理装置 52 は、検出しようとする化学剤、例えば、硫黄マスタードに由来する m/z を持つ正イオンを同定、ルイサイト 1 の場合ルイサイト 1 に由来する m/z を持つ負イオンを同定し、その信号強度を求めることにより、検出しようとする化学剤である硫黄マスタード、ルイサイト 1 が検出されたか否かを検定する。データ処理装置 52 は、硫黄マスタード、ルイサイト 1 が検出された場合に、表示部 23 に警報を表示すると共に何が検出されたかも表示する。この警報の表示は、注意を集めるため高音の発生、赤色警報灯の点滅によって行ってもよい。

【0047】

図 5 は前述した本発明の実施形態により得られた硫黄マスタードの質量スペクトルについて説明する図である。この例は、試料導入部に硫黄マスタードの蒸気を直接導入した場合で、正イオン検出、ドリフト電圧 50 V、イオン化部の温度 150℃、試料導入部の温度 180℃ の設定をした例である。

【0048】

図 5 に示すように、この例の場合、 $m/z = 123$ 、 158 の信号を検出した。硫黄マスタードは、その分子量 $M_{HD} = 158$ 、 160 であるので、 $m/z = 123$ は、 $(M_{HD} - Cl)^+$ の信号であり、 $m/z = 158$ は、 $(M_{HD})^+$ の信号である。すなわち、 $m/z = 123$ 、 158 の両方の信号が検知されたとき、硫

黄マスタードが検知されたものとする。この検知方法は誤報率を小さくすることができる。別の成分が偶然 $m/z = 123$ （あるいは 158 ）の信号を与える場合で、 $m/z = 123$ （あるいは 158 ）のみを検知した場合に、硫黄マスタードを検知したとすると誤報となる場合がある。

【0049】

図6～図7は、硫黄マスタードを試料として導入して検出した $m/z = 123$ 、 158 の信号の温度依存性について説明する図であり、図6に示す例は、試料導入部 110°C 、イオン源 110°C における硫黄マスタードガスを一定時間吸引して吸引を止めた時のイオン強度信号量の時間変化である。試料導入部は、温度調整機能付きSUS配管により構成した。図7に示す例は、試料導入部 180°C 、イオン源 150°C における硫黄マスタードガスを一定時間吸引して吸引を止めた時のイオン強度信号量の時間変化である。試料導入部は、温度調整機能付きSUS配管により構成した。

【0050】

試料導入部およびイオン源を高温に設定することにより吸着が減少して硫黄マスタードガスがイオン源への到達が加速する可能性がある。ガス吸引してから信号検出するまでの信号立ち上がり時間の短縮とガス吸引を止めてから信号レベルがバックグラウンドレベルまで戻る立下り時間の短縮に効果がある。

【0051】

図8は硫黄マスタードを試料として導入して検出した $m/z = 123$ の信号のドリフト電圧依存性を説明する図である。この図から判るように、ドリフト電圧が 40V を超え 80V までの間でバックグラウンドよりも大きな信号を得ることができる。バックグラウンドとは、硫黄マスタードを試料導入しなかった場合での $m/z = 123$ の信号のレベルのことである。バックグラウンドより大きな信号をモニタして硫黄マスタードが検知されたかどうかを判定する。従って、ドリフト電圧を 50V から 80V の間にすることでより大きな信号量を得ることができる。

【0052】

図9は前述した本発明の実施形態により得られたルイサイト1の質量スペクト

ルについて説明する図である。この例は、試料導入部にルイサイト 1 の蒸気を直接導入した場合で、負イオン検出、ドリフト電圧 -40 V 、イオン化部の温度 180°C 、試料導入部の温度 180°C の設定をした例である。

【0053】

図 9 に示すように、この例の場合、 $m/z = 187$ 、 205 の信号を検出した。ルイサイト 1 は、その分子量 $M_L = 206$ 、 208 であるので、 $m/z = 205$ は、 $(ML-H)^-$ の信号であり、 $m/z = 187$ は、ルイサイト 1 の分解物の信号である。すなわち、 $m/z = 187$ 、 205 の両方の信号が検知されたとき、ルイサイト 1 が検知されたものとする。この検知方法は誤報率を小さくすることができる。別の成分が偶然 $m/z = 187$ (あるいは 205) の信号を与える場合で、 $m/z = 187$ (あるいは 205) のみを検知した場合に、ルイサイト 1 を検知したとすると誤報となる場合がある。

【0054】

図 10～図 12 はルイサイト 1 を試料として導入して検出した $m/z = 187$ 、 205 の信号の温度依存性について説明する図である。図 10 に示す例は、試料導入部 30°C 、イオン源 110°C とし、ルイサイト 1 ガスを一定時間吸引して吸引を止めた時のイオン強度信号量の時間変化を示している。試料導入部は、テフロン (登録商標) 配管により構成した。図 11 に示す例は、試料導入部 110°C 、イオン源 110°C とし、ルイサイト 1 ガスを一定時間吸引して吸引を止めた時のイオン強度信号量の時間変化を示している。試料導入部は、温度調整機能付き SUS 配管により構成した。図 12 に示す例は、試料導入部 180°C 、イオン源 150°C とし、ルイサイト 1 ガスを一定時間吸引して吸引を止めた時のイオン強度信号量の時間変化を示している。試料導入部は、温度調整機能付き SUS 配管により構成した。

【0055】

試料導入部およびイオン源を高温に設定することにより、吸着が減少して硫黄マスタードがイオン源への到達が加速する可能性がある。ガス吸引してから信号検出するまでの信号立ち上がり時間の短縮とガス吸引を止めてから信号レベルがバックグラウンドレベルまで戻る立下り時間の短縮に効果がある。

【0056】

図13はルイサイト1を試料として導入して検出した $m/z = 187$ 、 205 の信号のドリフト電圧依存性を説明する図である。この図から判るように、ドリフト電圧が -30 V から -60 V までの間でバックグラウンドよりも大きな信号を得ることができる。バックグラウンドとは、ルイサイト1を試料導入しなかった場合での $m/z = 187$ 、 205 の信号のレベルのことである。バックグラウンドより大きな信号をモニタしてルイサイト1が検知されたかどうかを判定することができる。従って、ドリフト電圧を -30 V から -60 V の間に設定することにより、より大きな信号量を得ることができる。

【0057】**【発明の効果】**

以上説明したように本発明によれば、検査試料を吸引して探知装置〔大気圧化学イオン化（APCI）－質量分析計（MS）〕の分析部により m/z を確認することにより、硫黄マスタード、ルイサイト1の有無を容易に確認することができる。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

本発明の一実施形態による化学剤の探知装置の概略構成を示すブロック図である。

【図2】

本発明の実施形態による探知装置の外観を示す斜視図である。

【図3】

図2に示す濾紙加熱部（オープン）の構成例を示す断面図である。

【図4】

本発明の実施形態による探知装置のイオン化部、質量分析部の構成例を示すブロック図である。

【図5】

本発明の実施形態により得られた硫黄マスタードの質量スペクトルについて説明する図である。

【図 6】

硫黄マスタードを試料として導入して検出した $m/z = 123$ 、 158 の信号の試料導入部温度 110°C 、イオン源 110°C 特性について説明する図である。

【図 7】

硫黄マスタードを試料として導入して検出した $m/z = 123$ 、 158 の信号の試料導入部温度 180°C 、イオン源 150°C 特性について説明する図である。

【図 8】

硫黄マスタードを試料として導入して検出した $m/z = 123$ の信号のドリフト電圧依存性を説明する図である。

【図 9】

本発明の実施形態により得られたルイサイト 1 の質量スペクトルについて説明する図である。

【図 10】

ルイサイト 1 を試料として導入して検出した $m/z = 187$ 、 205 の信号の試料導入部温度が 30°C 、イオン源 110°C 特性について説明する図である。

【図 11】

ルイサイト 1 を試料として導入して検出した $m/z = 187$ 、 205 の信号の試料導入部温度が 110°C 、イオン源 110°C 特性について説明する図である。

【図 12】

ルイサイト 1 を試料として導入して検出した $m/z = 187$ 、 205 の信号の試料導入部温度が 180°C 、イオン源 150°C 特性について説明する図である。

【図 13】

ルイサイト 1 を試料として導入して検出した $m/z = 187$ 、 205 の信号のドリフト電圧依存性を説明する図である。

【図 14】

従来技術による液体クロマトグラフィー質量分析法を用いる分析装置の概略構成を説明する図である。

【符号の説明】

- 1 試料導入部

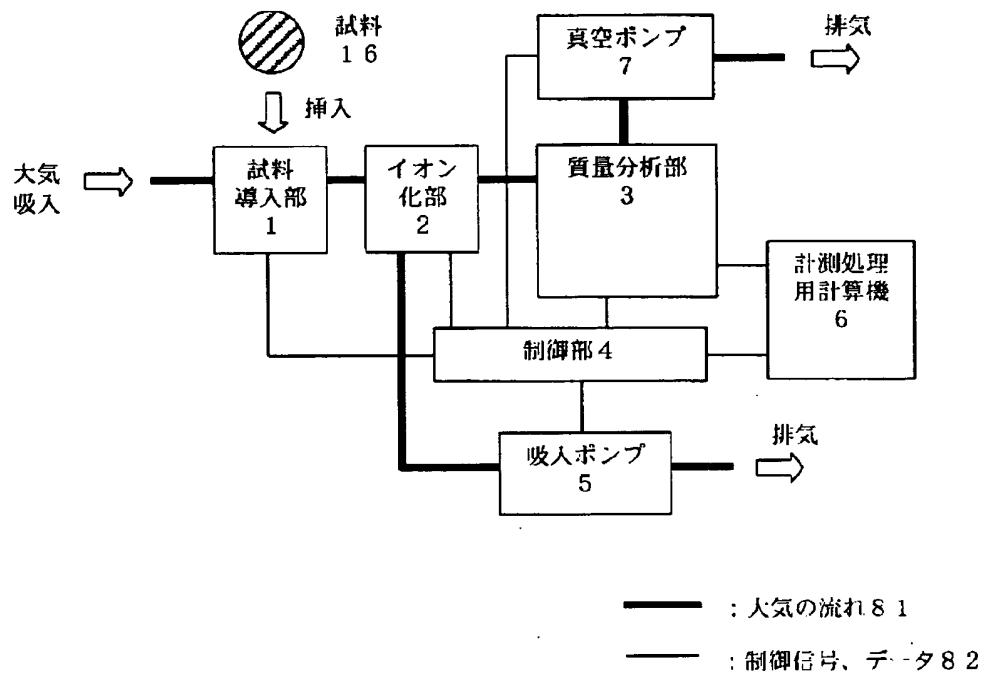
- 2 イオン化部
- 3 質量分析部
- 4 制御部
- 5 吸入ポンプ
- 6 計測処理用計算機
- 7 真空ポンプ
- 16 試料
- 20 濾紙挿入口
- 21 濾紙加熱部
- 22 分析部
- 23 表示部
- 24 濾紙
- 25 トレー
- 25' 取っ手
- 26 トレーホルダー
- 27 センサー
- 28 ハロゲンランプ
- 29 空気取り入れ管
- 30 フィルタ
- 31 試料導入管
- 32 カバー
- 33 針電極
- 34 対向電極
- 35 開口部
- 36 吸入ポンプ
- 37 a、37 b 細孔付電極
- 38 a 第1のイオン導入細孔
- 38 b 第2のイオン導入細孔
- 39 差動排気部

- 40 a、40 b 排気系
- 41 真空部
- 42 a、42 b エンドキャップ電極
- 43 イオン収束レンズ
- 44 リング電極
- 45 石英リング
- 46 ガス供給器
- 47 ガス導入管
- 48 ゲート電極
- 49 変換電極
- 50 シンチレータ
- 51 フォトマルチプライヤ
- 52 データ処理装置
- 101 液体クロマトグラフ (LC)
- 102 連結チューブ
- 103 イオン源
- 104 イオン源電源
- 105、109 信号線
- 106 質量分析部
- 107 真空系
- 108 イオン検出器
- 110 データ処理器

【書類名】 図面

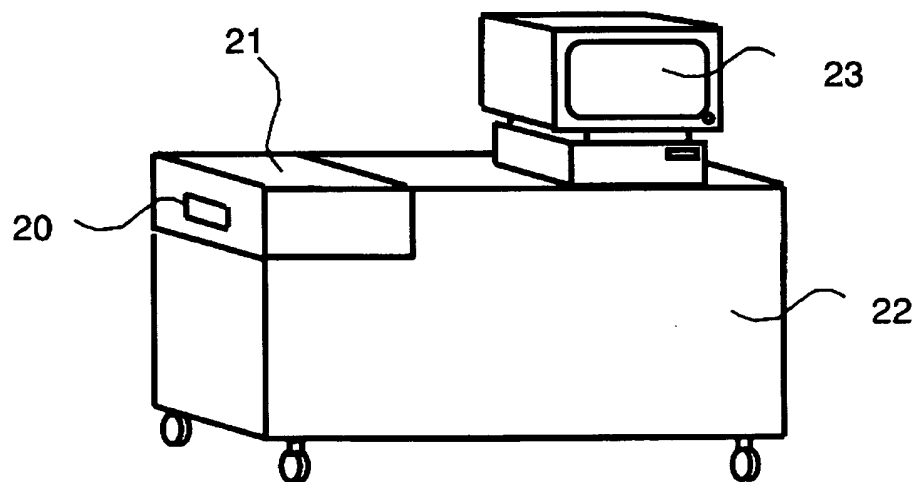
【図 1】

図 1

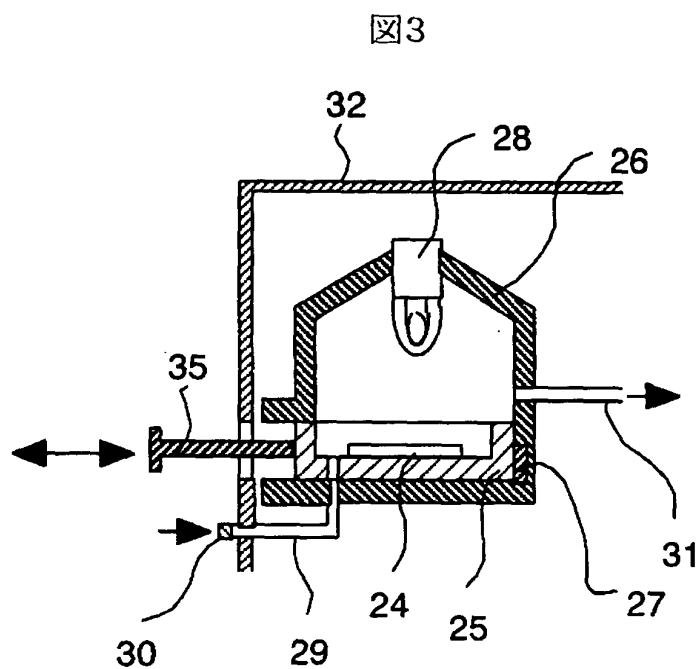


【図 2】

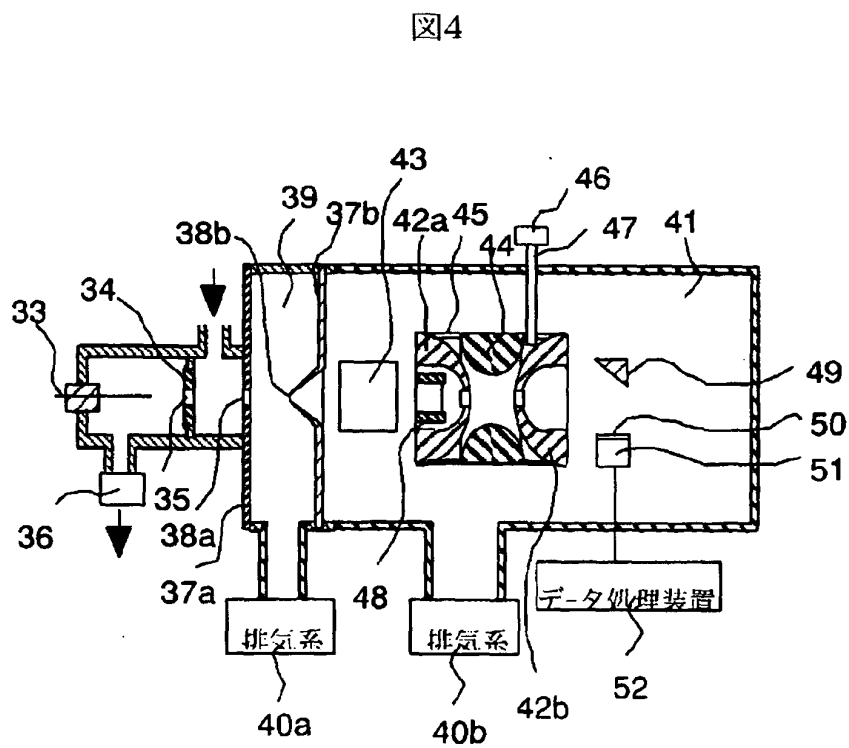
図 2



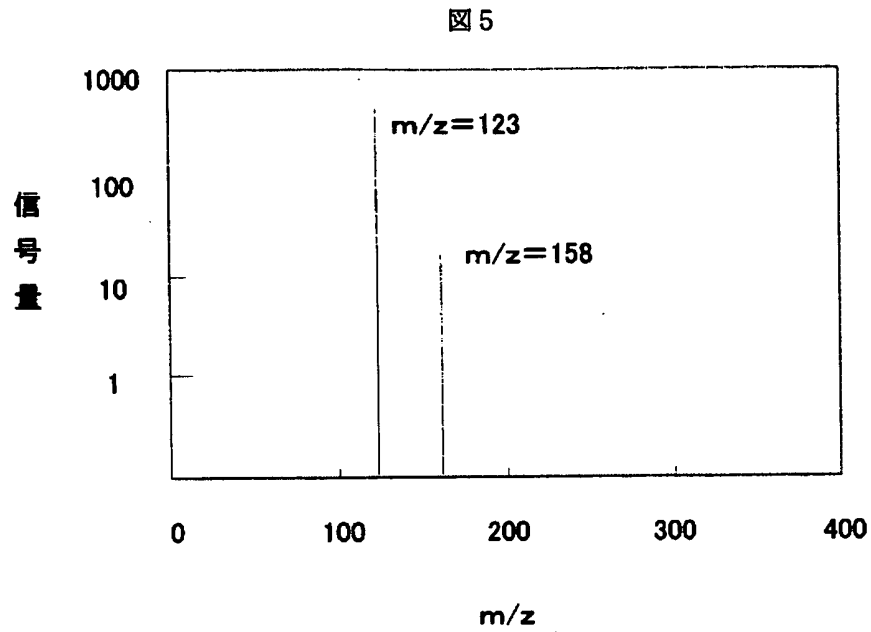
【図 3】



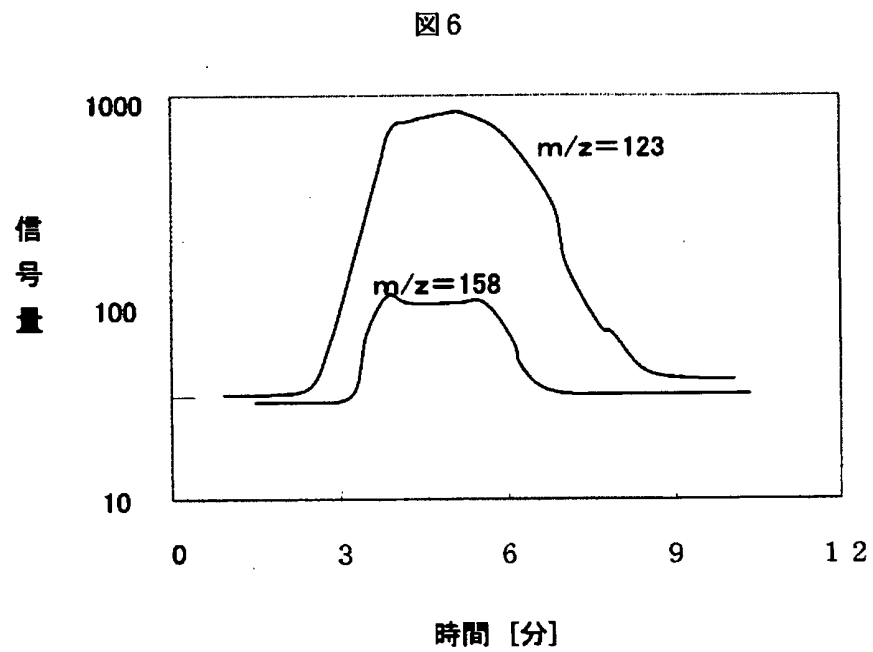
【図 4】



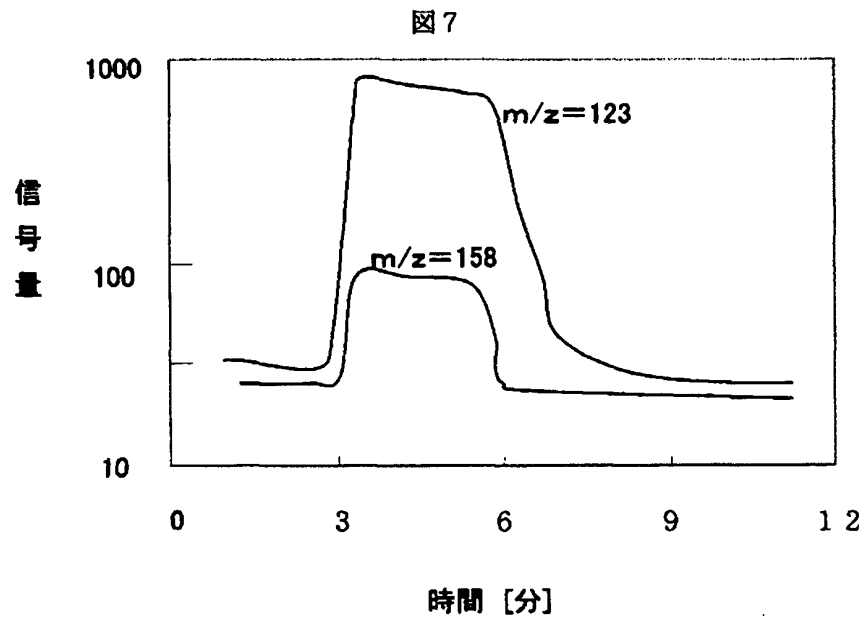
【図 5】



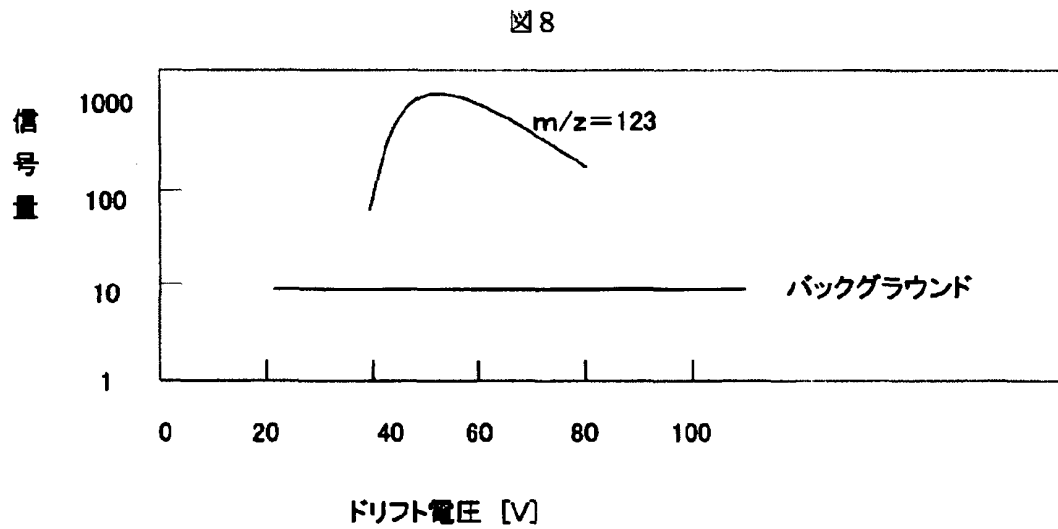
【図 6】



【図 7】

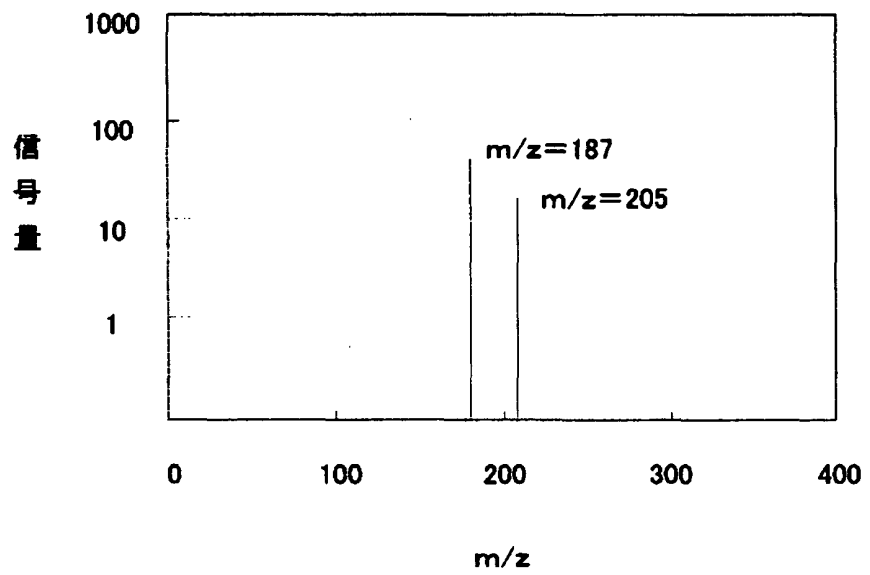


【図 8】



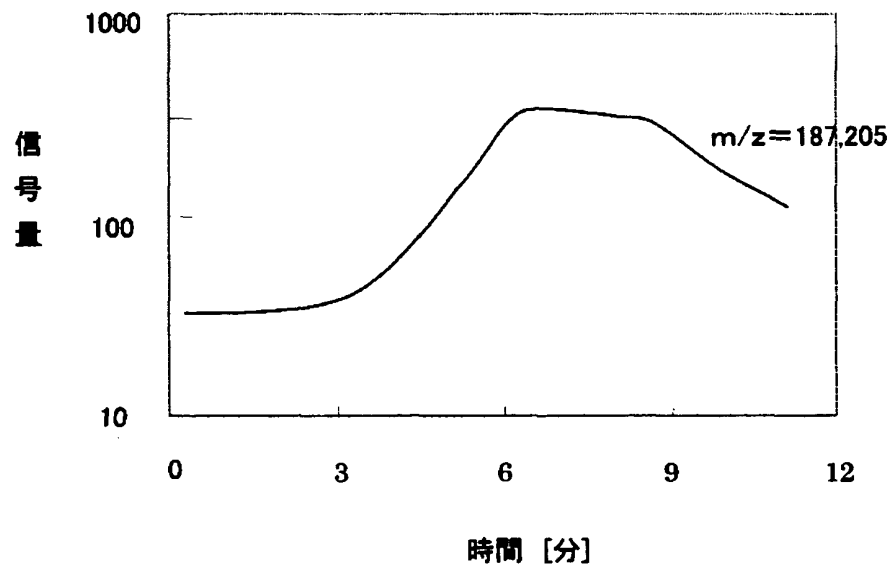
【図 9】

図 9



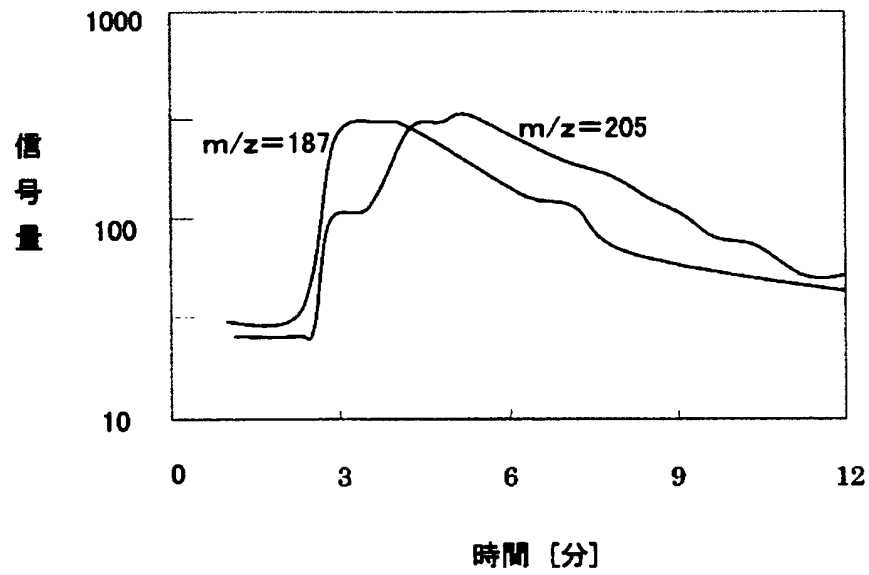
【図 10】

図 10



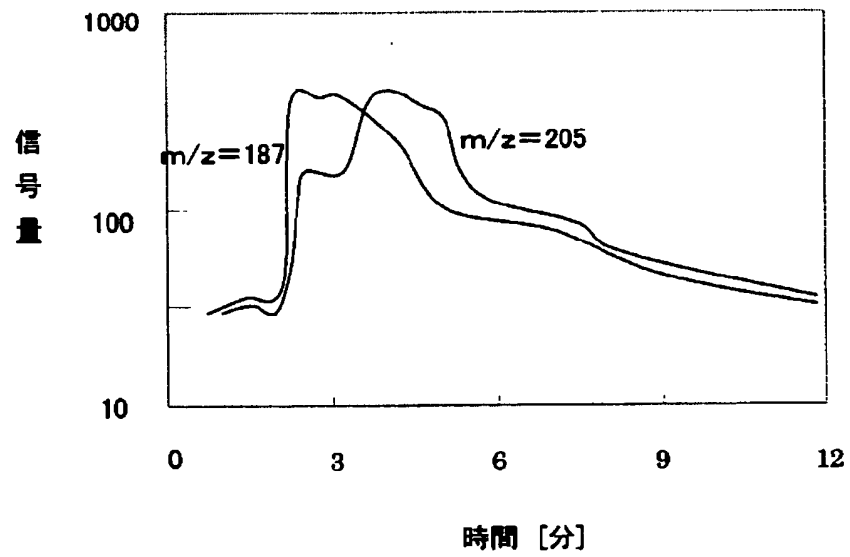
【図 1 1】

図 1 1



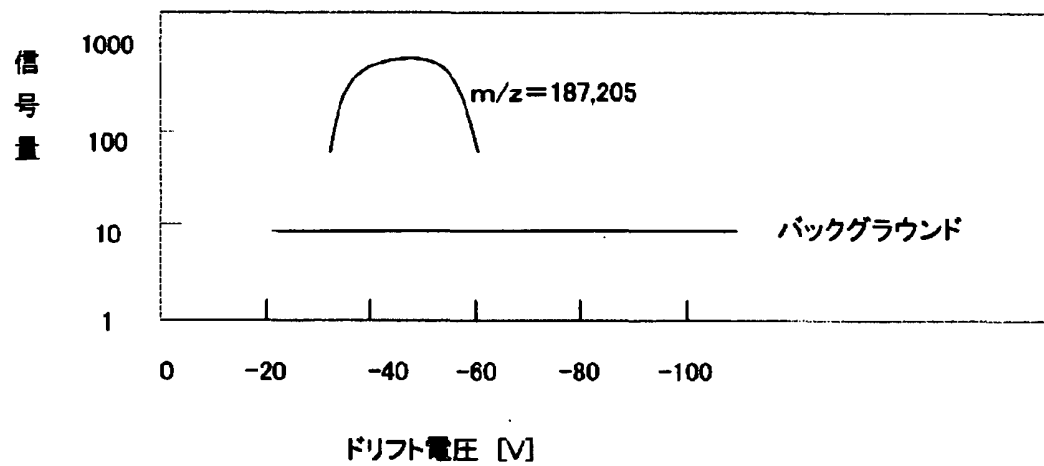
【図 1 2】

図 1 2



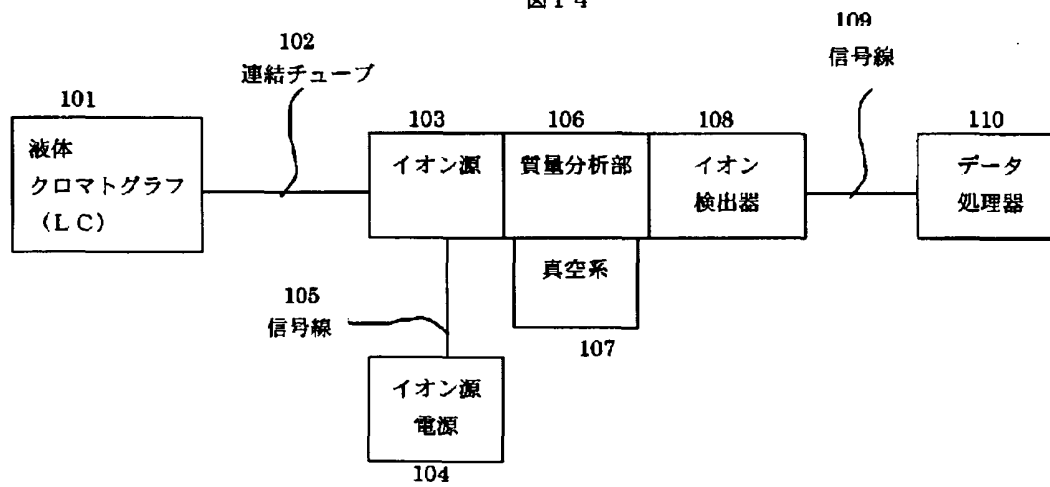
【図 1 3】

図 1 3



【図 1 4】

図 1 4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 化学剤を探知するスピード、誤報率の低減、化学剤の種類の種類、無人の連続モニタリング装置としての仕様を備えた硫黄マスタード、ルイサイト 1 の探知に用いて好適な化学剤の探知装置及び探知方法を得る。

【解決手段】 探知装置は、試料を取り込み加熱する試料導入部 1 と、試料導入部 1 からの試料をイオン化するイオン化部 2 と、質量分析部 3 と、データを解析する計算機 6 とにより構成される。計算機 6 により硫黄マスタード、ルイサイト 1 に特有の所定の信号が認められた場合、その試料を特定することが可能となる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 3 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 1 0 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地

氏 名

株式会社日立製作所

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 3 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 2 0 8 3 9 1 5]

- | | |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 2 年 4 月 1 5 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区三番町 6 番地 |
| 氏 名 | 科学警察研究所長 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 1 年 1 1 月 2 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 千葉県柏市柏の葉 6 丁目 3 番地 1 |
| 氏 名 | 警察庁科学警察研究所長 |